

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-166211

(43)Date of publication of application : 21.12.1981

(51)Int.Cl.

C08F 10/06

C08F 4/64

(21)Application number : 55-070450

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1980

(72)Inventor : BABA KAZUO  
KOKUBO TOSHIYUKI  
WAKATSUKI CHIKU

## (54) PRODUCTION OF CRYSTALLINE PROPYLENE POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: A ternary catalyst that is composed of a component formed by treating  $TiCl_4$  with a specific reducing agent, an organoaluminum compound and a lactone is used to produce the titled crystalline polymer insoluble in inert hydrocarbon solvents, including less cold xylene-soluble parts.

CONSTITUTION: (A) A titanium trichloride composition that is prepared by treating  $TiCl_4$  with a reducing agent of  $AlR_nX_{3-n}$  (R is hydrocarbon; X is halogen;  $0 < n \leq 3$ ) and by activating the product is combined with (B) an organoaluminum compound of  $R_2'AlX$  ( $R'$  is hydrocarbon; X is halogen) to prepare a binary polymerization catalyst. Further, (C) a lactone of 4W10 carbon atoms, which may have substituents as side chains, such as  $\epsilon$ -caprolactone, is added to the binary catalyst to give the ternary catalyst. The catalyst is used to polymerize propylene or a mixture thereof with other  $\alpha$ -olefins in an inert hydrocarbon solvent, thus producing the objective polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—166211

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/06  
4/64識別記号  
1 0 3庁内整理番号  
7823—4 J  
7823—4 J

④ 公開 昭和56年(1981)12月21日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

## ⑭ 結晶性プロピレン重合体の製造方法

市原市有秋台西 1—9

⑪ 特 願 昭55—70450

⑯ 発 明 者 若槻 繁

⑫ 出 願 昭55(1980)5月26日

市原市不入斗135

⑬ 発 明 者 馬場和男

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社

市原市青葉台 5—4—12

大阪市東区北浜 5 丁目15番地

⑬ 発 明 者 小久保敏行

⑱ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

結晶性プロピレン重合体の製造方法

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 (1)  $\text{TiCl}_4$  を一般式:  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  (式中 R は炭化水素基、X はハロゲン原子であり、n は  $0 < n \leq 8$  である任意の数である) で表わされる還元剤で処理し、さらに活性化して得られる三塩化チタン組成物、

および

- (2) 一般式  $\text{R}'_2\text{AlX}$  (R' は炭化水素基、X はハロゲン原子) なる有機アルミニウム化合物から成る二成分重合触媒系に、さらに
- (8) ラクトン類 (四員環から十員環化合物であり、側鎖に置換基を有するものも含む) を添加して得られる三成分触媒系を使用し、プロピレンまたはプロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとの混合物を不活性化炭化水素溶媒中で重合または共重合させ、不活性化炭化水素溶媒に不溶な結晶性プロピレン重合体中の冷キシレン可溶部

を減少させることを特徴とする結晶性プロピレン重合体の製造方法。

1. 三塩化チタン組成物は、(a)  $\text{TiCl}_4$  を一般式:  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  (式中 R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は  $0 < n \leq 8$  である任意の数である) で表わされる還元剤で処理し、(b) かく得られた還元固体を錯化剤で処理し、(c) かく処理した固体を  $\text{TiCl}_4$  と反応させ (d) かく形成された触媒錯体を分離して得られる三塩化チタン組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の製造方法。

## 8. 発明の詳細な説明

本発明は不活性化炭化水素溶媒に不溶な結晶性プロピレン重合体中の冷キシレン可溶部 (以下 CXB と略記する) を減少させることを特徴とする結晶性プロピレン重合体の製造方法に関する。

従来から、溶媒、もしくは液化プロピレン中のプロピレンの重合方法は公知であり、工業的にも広く実施されている。このような方法から得られる重合体は、一般に溶媒または液化プ

ロピレンに溶解する立体規則性の低い重合体を含んでいるために、これを炭化水素溶媒などで洗浄することにより重合体を精製することが工業的に広く実施されている。しかしながら、高度の品位を要求される場合には製品中に残存する立体規則性の低い重合体の含有量が問題となる。

得られる重合体から立体規則性の低い重合体を十分に取り除かないと、重合体の物性は剛性、タックネスが劣り、ブリード白化するのでフィルム、<sup>絵</sup>織物、成形などの用途には使用できないことが多い。

例えば、ポリプロピレンの用途の中で大きな割合をしめるフィルムグレードでは、製品中に含まれる立体規則性の低い重合体の含有量が増加するとフィルム同志がくっつき合い、所謂ブロッキング現象を引きおこし使用に耐えなくなる。発明者らは立体規則性の低い重合体の含有量を測る目安としてCXBを測定している。

このCXBを減少するのに炭化水素溶媒による

る重合体の生成割合が高く、得られる重合体粉末のかさ比重が低く、粒度分布が広い。

このような点からも、AA型三塩化チタンから得られる重合スラリーの性状は三塩化チタン組成物のそれより悪く、スラリーのハンドリングが難しい。このようにAA型三塩化チタンは工業生産上不利益な点もあるが、比較的簡単な炭化水素溶媒の洗浄によってCXBが減少し、品位の高い製品が製造できる。一方、三塩化チタン組成物はAA型三塩化チタンより高活性であり、炭化水素溶媒に溶解する重合体の生成割合が少なく、得られる重合体のかさ比重が高く、粒度分布が狭く、微粉の重合体が多く、重合スラリー性状が良く、工業生産する上でハンドリングが容易なだけでなく、経済的でもある。しかしながら、この三塩化チタン組成物から得られる重合体は通常の炭化水素溶媒の洗浄では充分CXB含有率を減少することができず、製品中に含まれるCXB含有率が高い。

特開昭50-98888号公報に記載されている三

洗浄条件を強化する方法が考えられる。この方法は炭化水素溶媒を多量に使用したり、処理温度を上昇したりするため工業的生産上著しく不利益な方法である。

本発明の目的は、上記の製造方法に比較して、製品の品質をより一層向上させる方法を提供することにある。

プロピレンの重合触媒として四塩化チタンを金属アルミニウムで還元しボールミルで粉砕して得られるAA型三塩化チタン（組成式としては $TiCl_3 \cdot \frac{1}{3}(AlCl_3)$ として示されることが多い。）とジアルキルアルミニウムハライドにラクトン類を添加して炭化水素溶媒に可溶な重合体を減少させることを、発明者らは特開昭50-101482号公報および特開昭51-55884号公報で明らかにした。プロピレンを重合する際、AA型三塩化チタンは四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元し、さらに活性化した三塩化チタン（以下三塩化チタン組成物と略記する。）に比べて、重合活性が低く、炭化水素溶媒に溶解す

塩化チタン組成物と有機アルミニウム化合物およびヘキサメチルフォスフォリクトリアミドなどの第三成分触媒から得られる重合体は改良されているが充分高度な品質をもっていなかった。

特開昭58-7786号公報および特開昭54-118486号公報にCXB含有率を減少する目的で不飽和カルボン酸エステルなどを第三成分として使用し、液化プロピレン中で重合する方法が明らかにされているが、CXB含有率はまだ高い。とくに、エチレン含量の高い共重合体を製造する場合CXBを減少することが困難となる。

ラクトン類のプロピレン重合触媒への使用については、特公昭49-48684号公報や米国特許第3,280,208号明細書に記載されているが、本発明のような高品質の重合体を経済的に工業生産することはできない。

発明者らは、このような問題点を解決すべく鋭意検討し本発明に到った。

即ち本発明は、~~二成分重合触媒系~~

(1)  $TiCl_4$  を一般式： $MR_nX_{3-n}$ （式中 R は炭化水素基、X はハロゲン原子であり、n は  $0 < n \leq 8$  である任意の数である。）で表わされる還元剤で処理し、さらに活性化して得られる三塩化チタン組成物、

および

(2) 一般式  $R_2AlX$ （R は炭化水素基、X はハロゲン原子）なる有機アルミニウム化合物から成る二成分重合触媒系に、さらに

(8) ラクトン類（四員環から十員環化合物であり、側鎖に置換基を有するものも含む。）

を添加して得られる三成分触媒系を使用し、プロピレンまたはプロピレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとの混合物を不活性化炭化水素溶媒中で重合または共重合させ、不活性化炭化水素溶媒に不溶な結晶性プロピレン重合体の製造方法である。

さらに詳述すれば、触媒の第一成分(1)として使用される活性化された三塩化チタン組成物とは、 $TiCl_4$  を一般式  $MR_nX_{3-n}$ （式中 R は炭化水素基、X はハロゲン原子であり、n は  $0 < n \leq 8$

である任意の数である。）で表わされる還元剤で処理し、さらに活性化して得られる。

活性化された三塩化チタン組成物のうち、(a)  $TiCl_4$  を一般式： $MR_nX_{3-n}$ （式中 R は 1 ~ 18 個の炭素原子を含む炭化水素基、X はハロゲン原子であり、n は  $0 < n \leq 8$  である任意の数である。）で表わされる還元剤により還元し(b) かく得られた還元固体を錯化剤で処理し、(c) かく処理した固体を  $TiCl_4$  と反応させ、(d) かく形成された触媒錯体を分離して得られる特公昭 58-8856 号公報に記載されている三塩化チタン組成物が好ましく用いられる。還元剤として使用される一般式： $MR_nX_{3-n}$  で示される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、トリ n-プロピルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドが挙げられる。好ましくは

ジエチルアルミニウムクロリドが使用できる。錯化剤としては 1 対またはそれ以上の電子を供与し得る基を含む化合物が挙げられる。錯化剤の代表例としてはエーテル、チオエーテル、チオール、ホスフィン、アミン、ケトン、エステルなどが挙げられるが、この中ではエーテルが好ましい。具体例としてはジエチルエーテル、ジ n-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテルが挙げられる。最も好ましい例はジイソアミルエーテルである。

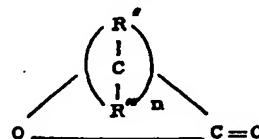
この他に好ましく使用できる三塩化チタン組成物としては、特開昭 52-110798 号、特開昭 50-112289 号、特開昭 50-1128090 号、特開昭 50-128091 号、特開昭 51-80591 号、特開昭 51-80598 号、特開昭 51-82498 号公報に記載されている三塩化チタン組成物を挙げることができる。

本発明において触媒の第二成分(2)として使用される一般式  $R_2AlX$ （R は炭化水素基、X はハロゲン原子）で表わされる有機アルミニウム化合物はジアルキルアルミニウムハライドである。

炭化水素基 R としては、通常炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリル基、アラキル基、アルキルアリル基、シクロアルキル基が使用される。具体例を挙げるとジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどが挙げられ、これらの混合物も使用される。特にジエチルアルミニウムクロリドが好ましい。

この種の重合反応で通常行なわれているように有機アルミニウム化合物の濃度は 0.5 ~ 5.0 mol-% スラリーである。好ましくは 2 ~ 10 mol-% スラリーである。

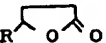
本発明において触媒の第三成分(8)として使用されるラクトン類は一般式




で示される。

は2以上8以下の化合物であり、 $R''$ 、 $R'''$ は置換基を示し、それぞれ水素または炭素数2以下の脂肪族飽和、脂肪族不飽和、脂環族芳香族等の炭化水素基があげられる。特に効果のあるものとしてガンマ・ブチロラクトン、ガンマ・バレロラクトン、ガンマ・カプロラクトン、イブシロン・カプロラクトンおよびこれらの混合物等が好ましく用いられる。

つぎにこの種のラクトン類の代表例をあげる。

- (1) ガンマ・ラクトン 一般式   
 ガンマ・ブチロラクトン ( $R = H$ )、ガンマ・バレロラクトン ( $R = CH_3$ )、ガンマ・カプロラクトン ( $R = C_2H_5$ )、ガンマ・カプリラクトン ( $R = n-C_4H_9$ )、ガンマ・ラウロラクトン ( $R = n-C_8H_{17}$ )、ガンマ・パルミトラクトン ( $R = n-C_{12}H_{25}$ )、ガンマ・ステアロラクトン ( $R = n-C_{14}H_{29}$ )

- (2) デルタ・ラクトン 一般式   
 デルタ・バレロラクトン ( $R = H$ )、デルタ・

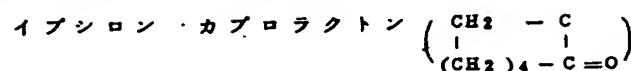
物に溶解して添加する方法が好ましく用いられる。ラクトン類を添加する前に少量のプロピレンを添加して0～50℃の温度で単独重合することがさらに好ましい。この単独重合体量は三塩化チタン組成物に対して0.01～100 g/g、好ましくは0.1～10 g/gの範囲で示すことができる。

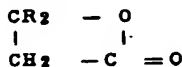
本発明は、不活性化炭化水素溶媒中でプロピレンまたはプロピレンと他のα-オレフィンとの混合物の重合または共重合を行う。

不活性化炭化水素溶媒としては、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の分岐または非分岐の脂肪族炭化水素、例えばメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン等の脂環式炭化水素、および例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が使用される。勿論、この他にこれらと同様の化合物あるいはこれらを任意の割合で混合して使用することもできる。好ましくは脂肪族炭化水素が使用される。

カプロラクトン ( $R = CH_3$ )

- (8) イブシロン・ラクトン



- (4) ベータ・ラクトン 一般式 

ベータ・プロピルラクトン ( $R = H$ )、ジメチルプロピオラクトン ( $R = CH_3$ )

第三成分のラクトン類の三塩化チタン組成物に対するモル比は0.01～1である。好ましくは0.1～0.5である。これ以上のラクトン類の添加は重合速度の低下をもたらし工業的に不利であり、またこれ以下ではラクトン類の効果が発揮されない。これら三つの成分の触媒は三塩化チタン組成物とジアルキルアルミニウムハライドの二成分を先ず添加し、次にラクトン類を添加することによって調製する。また、ラクトン類をペンタン、ヘキサン、オクタン、ペプタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびこれらの混合

本発明に使用されるプロピレン以外のα-オレフィンとしてはエチレン、ブテン-1、8-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等あるいはこれらの混合物が挙げられる。特にエチレンおよびブテン-1が好ましい。また、重合に際して分子量調節剤として水素が使用できる。

重合の方式としては、1基あるいは2基以上からなる重合器を用い回分式あるいは、半回分式に、さらに望ましくは連続的に重合あるいは共重合する。共重合の方法はプロピレンとα-オレフィンの混合物を同時に添加し共重合する所謂ランダム共重合と、プロピレンの単独重合後、プロピレンとα-オレフィンの混合物を同時に添加し共重合する所謂ブロック共重合の方式が好ましく用いられる。ランダム共重合体ではα-オレフィンの共重合量は0を超えて10 wt%以下、ブロック共重合体においてはプロピレン単独重合される量が60～95 wt%であって、それにつづく共重合体のα-オレフィンの重合含量は制限されないが、実質的には共重合部に

において10~90 wt%である。尚ラクトン類はブロック共重合時においてはプロピレン単重合時だけでなく、共重合時に於いても好ましく添加することができる。

重合条件に関しては広い範囲から選択することができる。すなわち重合の際の圧力は通常、大気圧以上任意の圧力で重合を行なうことができる。一般には大気圧から50 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内で重合することが好ましい。さらに好ましくは8 kg/cm<sup>2</sup>から20 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内で重合する。重合温度は通常0℃から200℃、好ましくは15℃から90℃、さらに好ましくは40℃から80℃の範囲内で重合される。

所定時間または単量体の所定量を重合させた後、触媒作用を停止させ重合体を回収するためには不活性炭化水素溶媒を重力沈降もしくは遠心分離工程を含む一般に知られているポリオレフィンの後処理方法が使用できる。

次に本発明の実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえな

い限り、以下の実施例に制約されるものではない。

かさ比重はJIS K-6721に記載の方法で測定された。

HIP(%)、CXB(%)、PP/cat、およびブロッキングは以下で定義される量である。

HIP(%) : 全重合体に対する結晶性重合体の重量百分率をHIPとした。

CXB(%) : 結晶性重合体を沸騰キシレンに溶解したのち、室温(20℃)に冷却、析出した重合体を浮別した浮液からキシレンを蒸発させ、減圧下60℃で乾燥して冷キシレン可溶重合体を回収した。該回収重合体の試料として用いた結晶性重合体に対する百分率をCXBとした。

PP/cat : 三塩化チタン組成物単位重量当りに生成する結晶性重合体のg数

ブロッキング : 40 g/cm<sup>2</sup>の荷重下で60℃8時間処理してブロッキングさせた試片を島

津製作所製ブロッキングテスターで測定した。

#### 実施例 1

##### 触媒調製法 1 (還元固体の調製)

1 Lの反応容器をアルゴン置換した後、乾燥ヘキサン200 ml、四塩化チタン50 mlを投入し、この溶液を-5℃に保った。

つぎに乾燥ヘキサン150 ml、ジエチルアルミニウムクロリド58 mlより成る溶液を反応系の温度が-8℃以下に保たれる様な条件で滴下した。

滴下完了後さらに30分間攪拌を続け、ついで70℃まで昇温し、さらに1時間攪拌を続けた。

ついで静置して還元固体を固液分離し、さらに200 mlのヘキサンで8回洗浄し、7.4 gの還元固体を得た。

##### 触媒調製法 2 (錯化剤処理固体の調製)

実施例1の触媒調製法1に従って調製した還元固体80 gを100 mlの乾燥ヘキサンに懸濁

させ、ついでジイソアミルエーテル87 gを添加し、40℃で1時間攪拌した。

反応終了後上澄み液を抜き出し、さらに100 mlのヘキサンで8回洗浄し、乾燥した。

##### 触媒調製法 3 (TiCl<sub>4</sub> 処理固体の調製)

実施例1の触媒調製法2で得られたルイス塩基処理固体12 gを乾燥ヘキサン84 ml、四塩化チタン28 mlより成る溶液に投入して70℃で2時間処理した。

反応上澄み液を抜き出し、さらに50 mlのヘキサンで8回洗浄後、乾燥して三塩化チタン組成物(以後、三塩化チタン固体触媒(A)と呼ぶ)を得た。

##### 重合法 1

内容積2.0 Lのかきまぜ式ステンレス製オートクレーブをプロピレン置換し、ローヘプタン600 ml、ジエチルアルミニウムクロリド1 g、三塩化チタン固体触媒(A)50 mgを仕込み、 $\alpha$ -カプロラクトン0.06 molを添加後、500 Nmlに相当する水を加えた。ついで、昇温を

開始し、温度を60℃に保ちながら、圧力を10 kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレンを仕込み、4時間重合を続けた。

重合終了後、イソブチロール15 mlを加え、触媒を分解し、未反応モノマーをバージした。得られたポリプロピレンスラリーにローヘプタン600 mlを添加し、60℃、80分間加熱し、その温度で遠心分離機で可溶性重合体を含むローヘプタン液を分離除去した後、60℃、8時間乾燥し188 gの結晶性ポリプロピレンを得た。分離したローヘプタン液をエバポレーター乾固して、塩酸-メタノール500 ml、メタノール500 mlで各1回洗浄し、60℃、8時間乾燥し可溶性重合体1.52 gを得た。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8760 (g/g)であり、HIPは99.2%であった。また、かさ比重=0.52 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=2.4%であった。

#### 実施例 2

重合法1において、 $\epsilon$ -カプロラク톤の添加

ン20 mlに溶解した液を添加し、水素の添加量を525 Nmlとすること以外は、すべて同様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8400 (g/g)であり、HIPは99.0%であった。また、かさ比重=0.58 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=2.1%であった。

#### 比較例 1

重合法1において水素の添加量を450 Nmlとし、 $\epsilon$ -カプロラク톤を添加しなかったこと以外はすべて同じ様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8800 (g/g)であり、HIPは99.8%であった。また、かさ比重=0.52 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=8.4%であった。

#### 比較例 2 ~ 5

触媒の第一成分(1)としてTiCl<sub>3</sub>・AA (東洋ストウファー社製)を使用し、 $\epsilon$ -カプロラク톤の添加量を変え、同一の $[\eta]$ を得るために水素の添加量を変えた以外は重合法1に従って重

量を0.18 moleとし、水素の添加量550 Nmlとすること以外は、すべて同じ様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8870 (g/g)であり、HIPは99.5%であった。

また、かさ比重0.58 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=1.5%であった。

#### 実施例 3

重合法1において、 $\epsilon$ -カプロラク톤のかわりに $\alpha$ -バレロラク톤0.06 moleを添加すること以外は、すべて同様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8780 (g/g)であり、HIPは99.4%であった。また、かさ比重=0.52 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=2.5%であった。

#### 実施例 4

重合法1において、 $\epsilon$ -カプロラク톤のかわりに $\gamma$ -ブチロラク톤0.08 moleをトルエ

ン20 mlに溶解した液を添加し、水素の添加量を525 Nmlとすること以外は、すべて同様に操作し重合を行った。結果を実施例1~4、比較例1とともに第1表に示した。

#### 実施例 5

実施例1の重合法1において三塩化チタン固体触媒(A)の添加後、プロピレンを20℃で圧力が1.1 kg/cm<sup>2</sup> となるように添加し、80分後に $\epsilon$ -カプロラク톤を添加すること以外は重合法1に従って重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性はPP/catで8800 (g/g)であり、HIPは99.4%であった。また、かさ比重0.55 (g/ml)、 $[\eta]$ =2.8 (dl/g)、CXB=1.8%であった。

第 1 表

例	第一成分 (1)	(1)量 (mg)	第二成分 (2)	(2)量 (g)	第三成分 (3)	(3)量 (mmole)	水素量 (Nml)	PP/cat (g/g)	HIP (%)	かさ比重 (g/ml)	[ $\eta$ ] (dl/g)	CXB (%)
実施例1	三塩化チタン 固体触媒 (A)	50	DEAC	1	$\epsilon$ -カプロラクトン	0.06	500	8750	99.2	0.52	2.8	2.4
・ 2	・	・	・	・	・	0.18	550	8870	99.5	0.58	2.8	1.5
・ 8	・	・	・	・	$\alpha$ -バレロラクトン	0.06	500	8780	99.4	0.52	2.8	2.5
・ 4	・	・	・	・	$\alpha$ -ブチラクトン	0.08	525	8400	99.0	0.58	2.8	2.1
比較例1	・	・	・	・	——	——	450	8800	98.8	0.52	2.8	8.4
・ 2	TiCl <sub>3</sub> ・AA	100	・	・	——	——	250	922	91.0	0.44	2.8	1.4
・ 8	・	・	・	・	$\epsilon$ -カプロラクトン	0.06	270	946	92.5	0.46	2.8	1.4
・ 4	・	・	・	・	・	0.18	290	980	98.7	0.47	2.8	1.4

## 実施例 6

重合法 1 において水素の添加量を 860 Nml とし、プロピレンのかわりにエチレンを 2.7 wt% を含むプロピレンを仕込むこと以外は、すべて同じ様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性は PP/cat で 4,400 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.58 (g/ml)、[ $\eta$ ] = 2.6 (dl/g)、CXB = 9.0 (%)、エチレン含量 4.7 (%)、ブロッキング = 150 (g/100ml) であった。

## 実施例 7

実施例 6 において水素の添加量を 400 Nml とし、 $\epsilon$ -カプロラクトンの添加量を 0.18 mmole とすること以外は、すべて同じ様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性は PP/cat で 4,050 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.58 (g/ml)、[ $\eta$ ] = 2.6 (dl/g)、CXB = 7.5 (%)、エチレン含量 = 4.7 (%)、ブロッキング = 70 (g/100ml) であった。

## 比較例 5

実施例 6 において水素の添加量を 810 Nml とし、 $\epsilon$ -カプロラクトンを添加しなかったこと以外は、すべて同じ様に操作し重合を行った。

三塩化チタン固体触媒(A)の重合活性は PP/cat で 4500 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.52 (g/ml)、[ $\eta$ ] = 2.6 (dl/g)、CXB = 12.5 (%)、エチレン含量 = 4.6 (%)、ブロッキング = 700 (g/100ml) であった。

## 比較例 6 ~ 8

触媒の第一成分(1)として TiCl<sub>3</sub>AA (東洋ストウファー社製)を使用し、エチレンを 2.0 wt% を含むプロピレンを仕込むこと、 $\epsilon$ -カプロラクトンの添加量を変え、同一の [ $\eta$ ] を得るために水素の添加量を変えた以外は重合法 1 に従って重合を行った。結果を実施例 6 ~ 7、比較例 5 とともに第 2 表に示した。



第 2 表

例	第一成分 (1)	(1) 量 (g)	第二成分 (2)	(2) 量 (g)	第三成分 (3)	(3) 量 (mole)	水素量 (Nml)	PP/cat (g/g)	かさ密度 (g/ml)	$[\eta]$ (dl/g)	エチレン 含 量 (%)	CX8 (%)	プロピレン (g/100ml)
実施例6	三塩化チタン 固体触媒 (A)	50	DEAC	1	ε-カプロラクトン	0.06	860	4400	0.52	2.6	4.7	9.0	150
7	・	・	・	・	・	0.18	400	4050	0.58	2.6	4.7	7.5	70
比較例5	・	・	・	・	——	——	810	4500	0.52	2.6	4.6	12.5	700
6	TiCl <sub>4</sub> ・AA	100	・	・	——	——	200	1870	0.45	2.6	4.5	8.0	100
7	・	・	・	・	ε-カプロラクトン	0.06	225	1400	0.47	2.6	4.6	7.5	80
8	・	・	・	・	・	0.18	250	1880	0.48	2.6	4.6	7.2	70

## 実施例 7

実施例 1 の重合法 1 において水素の添加量を 465 Nml とし、温度を 70℃ に保ちながら、圧力を、10 Kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレンを仕込み 8 時間重合を続けた。その後、水冷によって 10 分間で温度を 50℃ とすると圧力は 7 Kg/cm<sup>2</sup> となった。

温度を 50℃ に保って、圧力を 10 Kg/cm<sup>2</sup> となるようにエチレンを仕込み、さらに 1 時間重合を続けた。以上の操作以外はすべて実施例 1 の重合法 1 と同様に操作した。

三塩化チタン固体触媒 (A) の重合活性は PP/cat で 4,860 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.54 (g/ml)、エチレン含量 = 7.1 (%),  $[\eta] =$  (dl/g)、C × B = 8.2 (%) であった。

## 比較例 9

実施例 7 に従がい、触媒系に ε-カプロラクトンを添加しないことと、水素の添加量を 415 Nml とすること以外はすべて同様に操作し重合した。

三塩化チタン固体触媒 (A) の重合活性は PP/cat で 4,850 (g/g) であった。また、かさ比重 = 7.1 (%),  $[\eta] = 2.7$  (dl/g)、C × B = 10.5 (%) であった。

## 実施例 9

実施例 1 に従がい、圧力 5 Kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレンを仕込むと同時にブテン-1 80 g を 4 時間かけて徐々に添加して、プロピレンとブテン-1 の共重合すること以外はすべて同様に操作し重合した。

三塩化チタン固体触媒 (A) の重合活性は PP/cat で 2,400 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.58 (g/ml)、ブテン含量 = 18.0 (%),  $[\eta] = 2.1$  (dl/g)、C × B = 17.0 (%) であった。

## 比較例 10

実施例 9 に従がい、ε-カプロラクトンを添加しないこと以外はすべて同様に操作し重合した。

三塩化チタン固体触媒 (A) の重合活性は PP/cat で 2,850 (g/g) であった。また、かさ比重 =

0.52 (g/ml) プテン含量 = 18.8(%)、 $[\eta] = 1.9$  (dl/g)、 $C \times B = 20.0$ (%)であった。

#### 実施例 10

##### 触媒調製法 1

実施例 1 の触媒調製法 2 に従って調製した錯化剤処理固体 30 g を乾燥ローオグタン 40 ml、エチルアルミニウムジクロリド 25 ml より成る溶液に添加し、120℃、2時間処理を行った。反応終了後上澄み液を抜き出し、さらにローヘキサン 40 ml で 8 回洗浄し、乾燥する。得られた処理固体 10 g を 50 ml のローヘキサンに懸濁させ、四塩化炭素 8 g およびジイソアミルエーテル 5 g を添加し 60℃ 2 時間処理を行い、反応終了後上澄み液を抜き出し、さらにローヘキサン 40 ml で 8 回洗浄し、乾燥し三塩化チタン組成物（以後、三塩化チタン固体触媒(B)と呼ぶ）を得た。

##### 重合法 1

実施例 1 の重合法 1 において三塩化チタン固体触媒(A)のかわりに三塩化チタン固体触媒(B)と

0.52 (g/ml)、エチレン含量 = 11.8(%)、 $[\eta] = 2.7$  (dl/g)、 $C \times B = 9.0$ (%)であった。

#### 比較例 1 1

実施例 10 に従がい、触媒系に、 $\epsilon$ -カプロラクトンを添加しないことと、水素の添加量を 450 ml とすること以外はすべて同様に操作し重合した。

三塩化チタン固体触媒(B)の重合活性は PP/cat で 790 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.52 (g/ml)、エチレン含量 = 11.5(%)、 $[\eta] = 2.7$  (dl/g)、 $C \times B = 10.0$ (%)であった。

以上の実施例および比較例から本発明が前記した要件を満たすことは明らかであるが、その理解を容易にするために第 1 図を添付する。第 1 図より、三塩化チタン組成物より得られる結晶性プロピレン重合体中の  $C \times B$ (%) はラクトンの添加によって著しく減少するが、AA 型三塩化チタンから得られる結晶性プロピレン重合体中の  $C \times B$ (%) はラクトンの添加によって影響を受けない。また、AA 型三塩化チタンの

し、三塩化チタン固体触媒(B)を添加後、プロピレンを 20℃ で圧力が 0.1 kg/cm<sup>2</sup> となるよう添加し 10 分後、 $\epsilon$ -カプロラクトンを添加し、圧力 4 kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレンを仕込み 1.5 時間重合し、その後圧力 6 kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレン 10% を含有したエチレンを仕込み 80 分間共重合後、 $\alpha$ -ブタノール 15 ml を加えること以外は、すべて同様に操作し重合した。

三塩化チタン固体触媒(B)の重合活性は PP/cat で 800 (g/g) であった。また、かさ比重 = 0.58 (g/ml)、エチレン含量 = 11.5(%)、 $[\eta] = 2.8$  (dl/g)、 $C \times B = 8.0$ (%)であった。

#### 実施例 1 1

実施例 10 に従って、 $\epsilon$ -カプロラクトン 0.06 mole をトルエン 15 ml に溶解した液を添加することと、圧力 4 kg/cm<sup>2</sup> となるようにプロピレンを仕込み 1.5 時間重合後添加すること以外はすべて同様に操作し重合した。

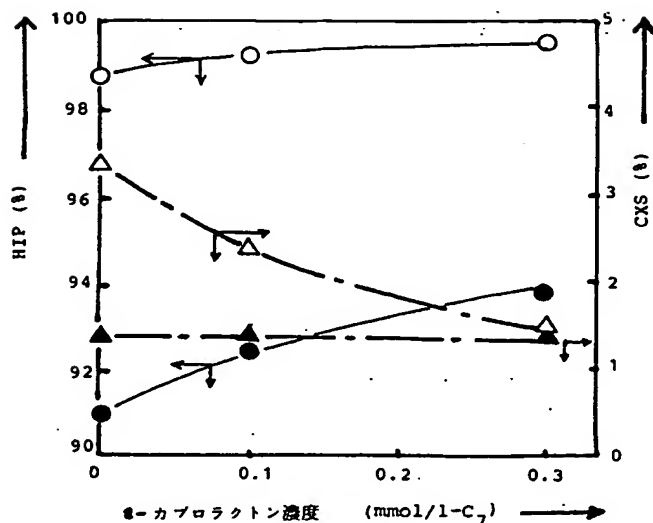
三塩化チタン固体触媒(B)の重合活性は PP/cat で 800 (g/g) であった。また、かさ比重 =

HIP(%) は三塩化チタン組成物のそれより( ) 著しく低い値である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明方法により製造された結晶性重合体中の  $C \times B$  とラクトンの濃度の関係および HIP とラクトン濃度の関係を実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 4 についてプロットしたものである。第 1 図中 ○ は、本発明の実施例 1 ~ 2 と比較例 1 の、● は比較例 2 ~ 4 の HIP(%) を示し、△ は本発明の実施例 1 ~ 2 と比較例 1 の、▲ は比較例 2 ~ 4 の  $C \times B$ (%) を示した。

昭和55年7月24日



第 1 図

特許庁長官 川原 能 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和55年 特許願第 70450 号

## 2. 発明の名称

結晶性プロピレン重合体の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

## 4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士(6146) 木 村 勝 哉

TEL (06) 340-3400

55.7

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書第5頁第1～2行の「重合体粉末」を「重合体粉末」に訂正する。
- (2) 明細書第20頁第11行および第28頁第1表の実施例8第三成分の欄の「α-バレロラクトン」を「γ-バレロラクトン」に訂正する。
- (8) 明細書第28頁第1表の実施例4第三成分の欄の「α-ブチロラクトン」を「γ-ブチロラクトン」に訂正する。
- (4) 明細書第28頁第1表の比較例4 CXSの欄「14」を「1.4」に訂正する。
- (5) 明細書第28頁第2～8行の「かさ比重＝7.1(%)」を「かさ比重＝0.52 (g/cm<sup>3</sup>)、エチレン含量＝7.1(%)」に訂正する。
- (6) 明細書第80頁第12行の「CXS＝80(%)」を「CXS＝8.0(%)」に訂正する。

以 上